



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 31 519 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/11
G 03 F 7/20
G 03 F 7/40

⑳ Aktenzeichen: P 43 31 519.4
㉑ Anmeldetag: 16. 9. 93
㉒ Offenlegungstag: 24. 3. 94

DE 43 31 519 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
17.09.92 KR 92-16931

⑦① Anmelder:
Samsung Electronics Co., Ltd., Suwon, KR

⑦④ Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.; Grams,
K., Dipl.-Ing.; Link, A., Dipl.-Biol. Dr., Pat.-Anwälte,
80336 München

⑦② Erfinder:
Han, Woo-sung, Suwon, KR

⑤④ Verfahren zur Herstellung feiner Muster

⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster, umfassend die Stufen der Beschichtung mit Photoresist und der Bildung einer ersten Resistschicht auf einem Prozeßsubstrat, der Silylierung des Oberflächenbereichs der ersten Resistschicht unter Bildung einer silylierten Schicht, der Glasifizierung der silylierten Schicht mit Sauerstoff unter Bildung einer Glasifizierungsschicht, dem Beschichten der Glasifizierungsschicht mit Photoresist unter Bildung einer zweiten Resistschicht, der Belichtung und Entwicklung der zweiten Resistschicht zur Musterbildung gemäß einem vorgegebenen Muster und der Ätzung der Glasifizierungsschicht und der ersten Resistschicht unter der Glasifizierungsschicht unter Anwendung des zweiten Resistmusters als Maske. Das Verfahren wird vereinfacht und die Produktionsausbeuten werden gesteigert.

DE 43 31 519 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 408 012/509

12/45

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster mittels Mehrschichten-Resistlithographie.

Mit der Erhöhung des Ausmaßes der Herstellung von Halb-Leiterbauelementen wird eine ausgeklügeltere Lithographie-Technik zur Herstellung feiner und minutiöser Muster erforderlich. Das Lithographieverfahren zur Herstellung von Mustern schließt im allgemeinen die Vorbehandlung von Wafern, die Beschichtung mit Photoresistmaterialien, eine sanfte Härtung bzw. eine sanfte Wärmebehandlung, eine Maskenanordnung, eine Belichtung, eine Entwicklung, eine starke Wärmebehandlung, ein Ätzen und das Abstreifen der Photoresistschicht ein. Entsprechend der vorstehend erwähnten Lithographie werden jedoch feine Muster mit unscharfen Kanten erhalten, da die Lichtstrahlen, die die Maske passieren, wenn sie die Oberfläche der Photoresistschicht erreichen, gebeugt werden, und die Verfahrensstabilität ist aufgrund des niedrigen Grads an Fokussierungstiefe gering.

Um die vorstehend erwähnten Probleme zu überwinden, wurde ein Mehrschichten-Resistverfahren vorgeschlagen. Entsprechend diesem Verfahren konnten feine Muster durch Übertragung der Muster einer Muster-Erzeugungsschicht aus einem dünnen Resist auf ein tieferes Resist erhalten werden. In diesem Verfahren konnte die Auflösung durch Dünnermachen der Muster-Erzeugungsschicht erhöht werden. Um Muster auf ein tieferes Resist zu übertragen, wird üblicherweise das O_2 -Reaktive-Ionenätzen (RIE) angewandt. Das Mehrschichten-Resistverfahren wird in zwei Klassen eingeteilt, als Doppelschicht-Resistverfahren in dem ein O_2 -RIE-Widerstand auf die obere dünne Resistschicht aufgebracht wird und das Dreischichten-Resistverfahren, bei dem die obere Resistschicht durch gewöhnliche Resists gebildet wird und eine mit einem anorganischen Material hergestellte Zwischenschicht eingefügt wird. Durch das Dreischichtverfahren werden gute Ergebnisse erzielt.

Fig. 1A bis 1H zeigen ein Fließschema eines herkömmlichen Mehrschichten-Resistverfahrens. Das Verfahren weist die nachstehenden Details auf.

Nachdem wie in Fig. 1A gezeigt, das Photoresist (2) auf eine Scheibe bzw. einen Wafer (1) eines Halbleiters aufgebracht wurde, wird das Photoresist (2) zunächst auf einer heißen Platte mittels einer mehr als einminütigen Wärmebehandlung bei $200 \sim 250^\circ C$ gehärtet. Dann vernetzen (2') der Harzbestandteil in dem Resist und der PAC (photoaktiver Bestandteil) unter Härtung (Fig. 1B).

Danach wird eine auf $PE-SiH_4$ (Plasma verstärktes SiH_4) basierende Oxidschicht (3) mit einer Dicke von $1000 \sim 1200 \text{ \AA}$ in einem Temperaturbereich von $180 \sim 200^\circ C$, wie in Fig. 1C gezeigt, auf dem Resist (2') abgeschieden. Die Oxidschicht könnte ebenfalls durch Schleuderbeschichtung des Resists und einer Wärmebehandlung bei $200 \sim 240^\circ C$ erreicht werden.

Auf der Oxidschicht (3) wird, wie in Fig. 1D gezeigt, eine dünne Resistschicht (4) gebildet und den ultravioletten Strahlen (5) ausgesetzt, um die Muster einer Photomaske (6) auf die untere Resistschicht 4 zu übertragen (Fig. 1E). Der PAC in dem von dem durch die Photomaske (6) einfallenden Licht belichteten Resist (4) zersetzt sich und wird mit einer Entwicklerlösung während eines nachfolgenden Entwicklungsprozesses ausgewa-

schen. Zu dieser Zeit wird aufgrund der guten Übertragung der Photomaskenmuster die Auflösung bei dünner werdender oberer Resistschicht (4) verbessert und die Fokussierungstiefe vertieft sich. Darin besteht die Charakteristik des Mehrschichten-Verfahrens.

Danach wird das dem ultravioletten Licht ausgesetzte obere Resist (4) mittels Entwickelns, wie in Fig. 1F gezeigt, mit einem Muster versehen und die Oxidschicht (3) wird als Zwischenschicht unter Verwendung des gemusterten, oberen Resists (4) als Maskenschicht (Fig. 1G) geätzt.

Zum Schluß wird das untere Resist (2') unter Verwendung der Oxidschicht (3) als Maske geätzt, um das Maskenmuster auf das tiefere Resist (2'), wie in Fig. 1H dargestellt, zu übertragen.

Das wie vorstehend beschriebene herkömmliche Mehrschichten-Resistverfahren benötigt jedoch zwei Beschichtungen mit Photoresist, und da die Zwischenschicht zwischen den Resistschichten gebildet werden soll, wird eine Wärmebehandlung des Resists bei hoher Temperatur, oberhalb von $200^\circ C$, erforderlich und dies verkompliziert das Verfahren. Speziell, wenn das Prozeßsubstrat aus Aluminium besteht, prallen durch HF-Energie beschleunigte Radikale auf dem Substrat auf und verschlechtern die Eigenschaften der Vorrichtung. Außerdem werden getrennt voneinander für das Ätzen der Sauerstoffschicht eine Sauerstoff-Ätzvorrichtung und für das Ätzen des Resists eine Resistätzvorrichtung benötigt.

Gemäß dem Mehrschichten-Resistverfahren treten wie nachstehend beschrieben noch andere als die vorstehend beschriebenen Fehler auf.

Fig. 2A bis 2B stellen Fehler dar, die während der Musterungsbildung nach dem herkömmlichen Mehrschichten-Resistverfahren auftreten.

Wie in Fig. 2A gezeigt haften sich während der Ätzung des zu musternden Prozeßsubstrats (11) Nebenprodukte (15) aus dem Prozeßsubstrat (z. B. Polysilikon, Oxide, Metalle, Siliziumnitride, BPSGs und ähnliches) an die Seitenwände der Resistschicht und setzen sich dann mit dem Resist unter Erzeugung von Polymeren (13) um. Die so erzeugten Polymere (13) werden nicht entfernt und bleiben als polymerer Rest (13') nach dem Resistablöseprozeß zurück. Darüberhinaus wird ein Teil der Zwischenschicht, das heißt die Oxidschicht (3), wie in Fig. 2B gezeigt, nicht vollständig entfernt und verbleibt zwischen den Mustern als zurückgebliebene Oxidschicht (3'), was zu einem Fehler führt.

F. Coopmans und B. Roland beschreiben in Solid State Technology (Juni 1987, S. 93) das DESIRE-Verfahren (Diffusionsverstärktes silyliertes Resist). Das DESIRE-Verfahren verbindet das Leistungsvermögen des Mehrschichten- mit der Einfachheit des Einschichten-Verfahrens und ein Hauptmerkmal des DESIRE-Verfahrens ist die Anwendung einer hochselektiven Silylierung in der Gasphase, um das latente optische Bild in ein latentes "Siliziumbild" umzuwandeln. Die Silylierung ist ein Verfahren, bei dem bei hoher Temperatur Silizium in eine Polymerschicht mittels chemischer Bindung und dem Aussetzen der Resistschicht einer gasförmigen oder flüssigen, siliziumtragenden Verbindung, z. B. HMDS (Hexamethyldisilazan) oder $SiCl_4$, eingearbeitet wird. Trockenätzung des so erhaltenen Siliziumbildes führt zur Bildung einer Barrierenschicht aus Siliziumdioxid, indem sich das Silizium in der silylierten Schicht schnell mit Sauerstoff verbindet. Hier kann das Resist unter der silylierten Schicht nicht entfernt werden, während das Resist unter der nicht silylierten Schicht unter

Erhalt von Mustern entfernt werden kann. Da das Silylierungsprodukt gegenüber Basen eine geringe Löslichkeit aufweist, besitzt das oberflächen-silylierte Resist eine geringe Entwicklungsgeschwindigkeit und weist insbesondere eine verstärkte Beständigkeit gegenüber einer RIE-O₂-Plasmaprobe auf. Heutzutage wird diese Technik auf das DISIRE-Verfahren angewandt, um ein Bild mit hoher Auflösung zu erzeugen. Die mittels des DESIRE-Verfahrens erzeugten Muster sind auch dafür bekannt, daß sie ein gutes Profil aufweisen.

Obwohl jedoch mittels des DESIRE-Verfahrens feine Muster gebildet werden, ist die Verwirklichung einer homogenen silylierten Schicht auf dem Bereich der Resistoberfläche sehr schwierig, da die Silylierung unter einer Gasphase durchgeführt wird. Es wird wegen der unerwünschten parasitären Belichtung aufgrund der Streuung des Lichts nach dem Ätzen, da die Breite der Muster verringert wird, um die Muster herum unerwünschterweise auch ein Resistrest gebildet.

Es ist unter Berücksichtigung der vorstehend erwähnten Probleme eine Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster zur Verfügung zu stellen, wobei das Verfahren vereinfacht wird und die Auflösung der so erhaltenen Muster hoch ist, und wobei die Stufen der Silylierung und der Glasifizierung (glasification) aus dem DESIRE-Verfahren in ein Mehrschichten-Resistverfahren eingearbeitet sind.

Um die vorstehend erwähnte Aufgabe zu erfüllen, wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster zur Verfügung gestellt, das folgende Stufen umfaßt: Beschichtung mit Photoresist und Bildung einer ersten Resistschicht auf einem Prozeßsubstrat, Silylierung des Oberflächenbereichs der ersten Resistschicht unter Bildung einer silylierten Schicht, Glasifizierung der silylierten Schicht mit Sauerstoff unter Bildung einer Glasifizierungsschicht, Beschichten der Glasifizierungsschicht mit Photoresist unter Bildung einer zweiten Resistschicht, Belichtung und Entwicklung der zweiten Resistschicht zur Musterbildung gemäß einem vorgegebenen Muster, und Ätzen der Glasifizierungsschicht und der ersten Resistschicht unter der Glasifizierungsschicht unter Anwendung des zweiten Resistmusters als Maske.

Gemäß den Ausführungsformen der Erfindung sollte mindestens ein Photoresist verwendet werden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Resist auf Novolak-Basis, Resist auf Polyphenylphenol-Basis und chemisch erweitertem (amplified) Resist.

Die Silylierung wird unter Verwendung von mindestens einem Mittel durchgeführt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HMDS (Hexamethyldisilazan), TMDS (Tetramethyldisilazan), ATMS (Allyltrimethylsilan), HMDSilan (Hexamethyldisilan), DMSDMA (Dimethylsilyldimethylamin), TMSDMA (Dimethylaminotrimethylsilan), TMSDEA (Diethylaminotrimethylsilan), HeptaMDS (Heptamethyldisilazan), HMCTS (Hexamethylcyclotrisilazan), B[DMA]DS (Bis(dimethylamino)dimethylsilan) und B[DMA]MS (Bis(dimethylamino)methylsilan).

Das Glasifizierungsverfahren wird bevorzugt durch die Injektion bzw. durch Einleiten von Sauerstoff in die Ätz-Vorrichtungen der RIE (Reaktive Ionenätzung), MERIE (Magnetisch verstärkte reaktive Ionenätzung) oder ECR (Elektronen-Zyklotron-Reaktive-Ionenätzung) oder in einer Vorrichtung, in die Sauerstoff mit konstanter Geschwindigkeit eingeleitet werden kann, durchgeführt.

Die bevorzugte Dicke der Glasifizierungsschicht liegt

ebenfalls im Bereich von 100Å ~ 3000Å.

Die Silylierung und die Glasifizierung und das Ätzen der Glasifizierungsschicht und der Photoschicht, all diese Verfahren werden in der gleichen Vorrichtung ausgeführt, wobei sie vom RIE-Typ, vom MERIE-Typ oder vom ECR-Typ sein kann.

Das Ätzen der Glasifizierungsschicht wird bevorzugt unter den Bedingungen einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 10 NCCM (Normal-CCM) ~ 100 NCCM und einer Energie von 0,3 kw ~ 2,0 kw, einer CF₄-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 25 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 60 NCCM und einer Energie von 0,3 kw ~ 2,0 kw oder einer bei einer C₂F₆-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 30 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 20 NCCM ~ 60 NCCM und einer Energie von 0,3 ~ 2,0 kw durchgeführt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung folgt auf die Beschichtung mit dem ersten Photoresist eine Belichtung. Dann wird die Glasifizierungsschicht mittels Silylierung und Glasifizierung gebildet. Die Belichtung wird unter Verwendung mindestens einer Lichtquelle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der g-Linie, der h-Linie, der i-Linie, einem KrF-Excimerlaser, einem ArF-Excimerlaser und einem tiefen Breitband-UV-Licht.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung folgt der Beschichtung mit dem ersten Photoresist eine Wärmebehandlung und anschließend wird die Glasifizierungsschicht mittels Silylierung und Glasifizierung gebildet. Die Wärmebehandlung wird bei einer Temperatur im Bereich von 100 °C ~ 200 °C 30 ~ 120 Sekunden lang durchgeführt. Die bevorzugte Dicke der Glasifizierungsschicht liegt im Bereich von 100Å ~ 300Å.

Gemäß einer noch weiteren Ausführungsform der Erfindung folgt der Musterbildung der zweiten Photoresistschicht eine Ätzung der Glasifizierungsschicht mittels einer Rückätzung der Gesamtoberfläche und dann eine Ätzung der ersten Photoresistschicht.

Das Ätzen der Glasifizierungsschicht und der ersten Photoresistschicht wird in-situ in der vorstehenden Ätz-Vorrichtung des RIE, MERIE oder ECR ausgeführt. Das Ätzen der Glasifizierungsschicht wird bevorzugt unter den Bedingungen einer CF₄-Strömungsgeschwindigkeit von 5 SCM ~ 25 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 50 NCCM und einer Energie von 0,3 kw ~ 2,0 kw 20 ~ 30 Sekunden lang durchgeführt oder es wird mit einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 10 NCCM ~ 100 NCCM und einer Energie von 0,3 kw ~ 2,0 kw 20 ~ 60 Sekunden lang durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren zur Herstellung feiner Muster vereinfacht und die Produktivität erhöht, da eine silylierte Glasifizierungsschicht als eine Zwischenschicht verwendet wird.

Die vorstehenden Aufgaben und andere Vorteile der Erfindung werden durch eine Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform im Detail, unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen, deutlicher, wobei:

Fig. 1A bis 1H ein Fließschema eines herkömmlichen Mehrschichten-Resistverfahrens zeigen,

Fig. 2A bis 2B die Fehler darstellen, die während der Musterbildung gemäß dem herkömmlichen Mehrschichten-Resistverfahren auftreten,

Fig. 3A bis 3C die Mechanismen der Silylierung und Glasifizierung des Photoresists zeigen,

Fig. 4A bis 4G ein Fließschema gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung zeigen,

Fig. 5A bis 5C ein Fließschema gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung zeigen,

Fig. 6A bis 6D ein Fließschema gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung zeigen, und

Fig. 7A bis 7D ein Fließschema gemäß einer vierten Ausführungsform der Erfindung zeigen.

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend im Detail beschrieben. Wenn die Erfindung teilweise unter Bezug auf besondere Ausführungsformen gezeigt und beschrieben wird, wird für die Fachleute auf diesem Gebiet der Technik verständlich, daß verschiedene Veränderungen in der Form und im Detail vorgenommen werden können, ohne vom Gehalt und dem Geltungsbereich der Erfindung, wie in den Ansprüchen definiert, abzuweichen.

Fig. 3A bis 3C stellen den Mechanismus der Silylierung und Glasifizierung des Photoresists dar, und Fig. 4A bis 4G zeigen ein Fließschema gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung. Das Verfahren zur Herstellung feiner Muster gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird unter Bezugnahme auf die beigefügten Fig. 3 und 4 beschrieben.

In Fig. 4A wird ein Photoresist (2), wie beispielsweise SAL-601 (ein Handelsname von Shipley in den USA) auf ein Prozeßsubstrat, wie beispielsweise einen Silikonwafer (1) aufgebracht. (Es kann hier jedes auf Novolak basierende Photoresist verwendet werden. Ein auf Polyvinylphenol basierendes Photoresist oder ein chemisch erweitertes Photoresist kann ebenfalls verwendet werden.) Dann wird eine siliziumhaltige Verbindung, wie beispielsweise ein Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HMDS (Hexamethyldisilazan), TMSD (Tetramethyldisilazan), ATMS (Allyltrimethylsilan), HMDSilan (Hexamethyldisilan), DMSDMA (Dimethylsilyldimethylamin), TMSDMA (Dimethylaminotrimethylsilan), TMSDEA (Diethylaminotrimethylsilan), HeptaMDS (Heptamethyldisilazan), HMCTS (Hexamethylcyclotrisilazan), B[DMA]DS (Bis(dimethylamino)dimethylsilan) und B[DMA]MS (Bis(dimethylamino)methylsilan), in der Gas- oder wäßrigen Phase auf das Resist (2) aufgebracht, so daß die siliziumhaltige Verbindung mit dem Resist (2) reagieren kann. Das Verfahren wird Silylierung genannt.

Die Silylierung ist ein Verfahren zur Umwandlung des Resists in ein siliziumhaltiges Resist durch die Umsetzung des Harzes in dem Resist (Fig. 3A) mit dem Silylierungsmittel über die Substitution eines Wasserstoffs der -OH-Gruppe in dem Harz (Fig. 3B). Das Silylierungsmaterial diffundiert von der Oberfläche des Resists in das Resist bis zu einer gewissen Tiefe unter Bildung der Silylierungsschicht (21) (Fig. 4B) ein. Im Falle der Verwendung eines SAL-601-Resists (chemisch erweitertes Resist) von Shipley Co. wird eine Silylierungsschicht mit einer Tiefe von 2000 bis 3000 Å gebildet. Das silylierte Resist reagiert dann nach der Einleitung von Sauerstoff in die RIE-Vorrichtung mit dem Sauerstoff (22) unter Bildung einer Glasifizierungsschicht (23). Das heißt, das silylierte Resist reagiert mit dem Sauerstoff unter Bildung von SiO₂, wie in Fig. 3C gezeigt, und wird zu einem eine Oxidschicht enthaltenden organischen Material, das heißt der Glasifizierungsschicht (23) (Fig. 4C). Dies wird Glasifizierung genannt.

Das in Fig. 4D bis 4G gezeigte Verfahren ist das gleiche wie in dem in den Fig. 1E bis 1H gezeigten herkömmlichen Mehrschichten-Resistverfahren. Eine zweite Resistsschicht (4) wird durch Beschichten der Zwischenschicht, d. h. der Glasifizierungsschicht (23) mit einer Photoresistschicht gebildet, und dann werden unter

Verwendung einer Photomaske (6) und einer UV-Bestrahlung (5) Muster in die zweite Resistsschicht (4) übertragen (Fig. 4D). Die Entwicklung des zweiten Resists ergibt die Muster (Fig. 4E). Die Zwischenschicht, die Glasifizierungsschicht (23), wird dann unter Verwendung des gemusterten zweiten Resists (4) als Maske unter den Bedingungen einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 100 NCCM und einer Energie von 2 kw geätzt (Fig. 4F). Dann wird das erste Resist (2) unter Verwendung der gemusterten Glasifizierungsschicht (23) unter den Bedingungen einer CF₄-Strömungsgeschwindigkeit von 25 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 60 NCCM und einer Energie von 2 kw geätzt (Fig. 4G). Zu dieser Zeit kann die Ätzung der Glasifizierungsschicht (23) und der ersten Resistsschicht (2) mit der gleichen Vorrichtung ausgeführt werden. Wenn eine P-5000 verwendet wird (ein Handelsname von AMT in den USA) wird die Ätzung unter den Bedingungen eines HF-Energieniveaus von 0,65 kw, einer CHF₃-Strömungsgeschwindigkeit von 60 NCCM, einer Ar-Strömungsgeschwindigkeit von 60 NCCM, einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM und einem magnetischen Feld von 80 gauss durchgeführt.

Fig. 5A bis 5C zeigen ein Fließschema gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung, die ein anderes Beispiel einer Silylierung und Glasifizierung zeigt. Die doppelten Bereiche und ihre Erklärung, wie in Fig. 4, sind weggelassen.

Wie in Fig. 5A gezeigt, wird nach dem Beschichten des Prozeßsubstrates (1) mit dem Photoresist (2) das Photoresist ultravioletten Licht (5) ausgesetzt (Fig. 5A), dann silyliert (Fig. 5B) und glasifiziert (Fig. 5C). Wenn das Resist belichtet wird, zersetzt sich in dem Resist das PAC-Verpackungsharz, so daß das Harz für eine chemische Reaktion freigesetzt wird. Deshalb wird die Silylierung/Glasifizierung leicht ausgeführt. Wenn ein SAL-601-Resist verwendet wird, wird eine Resistsschicht mit einer Tiefe von 300 Å ~ 500 Å in der Resistsschicht gebildet.

Die Belichtung wird unter Verwendung von mindestens einer Lichtquelle durchgeführt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der g-Linie (436 nm Wellenlänge), der h-Linie (405 nm Wellenlänge), der i-Linie (365 nm Wellenlänge), einem KrF-Excimerlaser (248 nm Wellenlänge), einem ArF-Excimerlaser (193 nm Wellenlänge) und mit tiefem Breitband-UV-Licht (240 ~ 260 nm Wellenlänge). Die Silylierung wird bevorzugt durchgeführt, wenn ein Resist, das zu der Absorptionsbande der Lichtquelle paßt, ausgewählt ist.

Fig. 6A bis 6D zeigen ein Fließschema gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung, um ein weiteres Beispiel für eine Silylierung/Glasifizierung darzulegen.

Wie in Fig. 6A gezeigt, wird nach der Beschichtung des Prozeßsubstrats (1) mit dem Resist (2) das Resist (2) bei 100 ~ 200°C 30 Sekunden oder mehr, entsprechend der Art des Resists und der Silylierungstiefe, wärmebehandelt. Dann werden das PAC und das Harz in dem Resist zu einem thermischen Vernetzungszustand (2') verändert und das Silylierungsmittel (20) setzt sich während der nachfolgenden Silylierung lediglich mit dem Harz in dem Resist um und ergibt eine sehr dünne Silylierungsschicht (21) (Fig. 6C). Wenn zum Beispiel Plasmamask 200GC verwendet wird, was ein Resist für die i-Linie und die g-Linie ist, und 120 Sekunden lang bei 170°C wärmebehandelt wird, beträgt die Silylierungstiefe 100 ~ 150 Å, und wenn unter den gleichen Bedingungen Plasmamask 301U verwendet wird, beträgt die Silylierungstiefe 150 ~ 200 Å. Auch wenn SAL-601 ver-

wendet und bei 180°C 60 Sekunden lang einer Wärmebehandlung unterzogen wird, beträgt die Silylierungstiefe 200 Q300 A. Das in Fig. 6D dargestellte Glasifizierungsverfahren ist das gleiche wie in den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen.

Fig. 7A bis 7D zeigen ein Fließschema gemäß einer vierten Ausführungsform der Erfindung.

Auf dem Prozeßsubstrat (1) werden nacheinander ein erstes Resist (2), als Zwischenschicht eine silylierte Glasifizierungsschicht (23), und ein zweites Resist (4) gebildet. Dann werden durch Belichten mit ultraviolettem Licht (5) unter Verwendung der Photomaske (6) (Fig. 7A) Muster auf das zweite Resist (4) übertragen. Das zweite Resist (4) wird durch einen Entwicklungsprozeß (Fig. 7B) mit Mustern versehen. Anstelle eines selektiven Ätzens des gemusterten zweiten Resists (4) und der silylierten Glasifizierungsschicht (23) als der Zwischenschicht, wird ein Gesamtflächen-Rückätzprozeß ausgeführt. Dann, wenn die zweite Resistschicht (4) dicker als die silylierte Glasifizierungsschicht (23) ist, wird die zweite Resistschicht (4) mit der gleichen Dicke wie die Glasifizierungsschicht (23) entfernt und mit Mustern versehen, und etwas von dem zweiten Resist (4') bleibt auf der silylierten Glasifizierungsschicht (23) zurück, wie in Fig. 7C gezeigt. Das verbliebene Resist (4') wird während des ersten Resistätzprozesses entfernt (Fig. 7D).

Detaillierter gesagt, wird SAL-601 als das erste Resist (2) mit einer Dicke bis zu 1 µm aufgebracht und bei 100°C unter Verwendung eines Silylierungsmittels, wie beispielsweise HMDS, 60 Sekunden lang silyliert. Dann wird das silylierte Resist unter Verwendung von O₂ unter den Bedingungen einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 60 NCCM und einer Energie von 0,3 kw, 10 Sekunden lang glasifiziert. Als zweites Resist wird THMR-i1800-Resist (ein Handelsname von TOK in Japan) mit einer Dicke von 0,47 µm auf die silylierte Ver-
glasungsschicht aufgebracht und das Resist wird einem i-Linien-Nikon-Scheibenrepeater NSR-17557A (NA 0,50) ausgesetzt. Das belichtete Resist wird unter Verwendung einer NMD-W-Entwicklerlösung von TOK Co. 60 Sekunden lang entwickelt und dann in einer BMC-600-Resist-Ätzvorrichtung (ein Handelsname von MRC in den USA) unter den Bedingungen einer CF₄-Strömungsgeschwindigkeit von 15 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 25 NCCM und einer Energie von 0,6 kw, 30 Sekunden lang geätzt. Das erste Resist wird bei einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 50 NCCM und einer Energie von 1,0 kw 30 Sekunden lang geätzt.

In der vorliegenden Erfindung kann, wie vorstehend beschrieben, die Zwischenschicht und das Resist in-situ in einer Resistätzvorrichtung, ohne die Verwendung getrennter Ätzvorrichtungen, geätzt werden. Das Verfahren zur Herstellung feiner Muster unter Verwendung des Mehrschichten-Resistverfahrens wird unter Verwendung einer silylierten Glasifizierungsschicht als Zwischenschicht zwischen der unteren Resistschicht und der oberen Resistschicht, hergestellt durch Silylierung und Oxidation der Oberfläche des unteren Resists, vereinfacht. Da die silylierte Glasifizierungsschicht (—SiOx—), die eine große Menge an organischen Material enthält, als eine Zwischenschicht verwendet wird, und da die Temperatur der Wärmebehandlung ohne Zersetzung einer Zwischenschicht oder der Beschichtung mit SOG nicht so hoch ist, werden ferner kaum Polymere erzeugt (ungefähr 1/10~1/100 im Vergleich zu denjenigen, die mittels des herkömmlichen Drei-

schicht-Mehrschichtenresistverfahrens erzeugt werden). Dies verringert die durch zurückgebliebene unerwünschte Produkte, wie beispielsweise Polymeren zwischen den Mustern, erzeugte Fehlerrate und verstärkt die Eigenschaften der Schicht.

Ein Verfahren zur Herstellung feiner Muster, umfassend die Stufen der Beschichtung mit Photoresist und der Bildung einer ersten Resistschicht auf einem Prozeßsubstrat, der Silylierung des Oberflächenbereichs der ersten Resistschicht unter Bildung einer silylierten Schicht, der Glasifizierung der silylierten Schicht mit Sauerstoff unter Bildung einer Glasifizierungsschicht, dem Beschichten der Glasifizierungsschicht mit Photoresist unter Bildung einer zweiten Resistschicht, der Belichtung und Entwicklung der zweiten Resistschicht zur Musterbildung gemäß einem vorgegebenen Muster und der Ätzung der Glasifizierungsschicht und der ersten Resistschicht unter der Glasifizierungsschicht unter Anwendung des zweiten Resistmusters als Maske. Das Verfahren wird vereinfacht und die Produktionsausbeuten werden gesteigert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung feiner Muster, folgende Stufen umfassend:

Beschichtung eines Prozeßsubstrates mit Photoresist und Bildung einer ersten Resistschicht auf dem Prozeßsubstrat, Silylierung des Oberflächenbereichs der ersten Resistschicht unter Bildung einer silylierten Schicht,

Glasifizierung der silylierten Schicht mit Sauerstoff unter Bildung einer Glasifizierungsschicht,

Beschichten der Glasifizierungsschicht mit Photoresist unter Bildung einer zweiten Resistschicht,

Belichtung und Entwicklung der zweiten Resistschicht zur Musterbildung gemäß einem vorgegebenen Muster, und

Ätzung der Glasifizierungsschicht und der ersten Resistschicht unter der Glasifizierungsschicht unter Verwendung des zweiten Resistmusters als Maske.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Photoresist mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Resist auf Novolak-Basis, Resist auf Polyphenylphenol-Basis und chemisch erweitertem Resist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Silylierung unter Verwendung von mindestens einem Mittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HMDS (Hexamethyldisilazan), TMDS (Tetramethyldisilazan), ATMS (Allyltrimethylsilan), HMDSilan (Hexamethyldisilan), DMSDMA (Dimethylsilyldimethylamin), TMSDMA (Dimethylaminotrimethylsilan), TMSDEA (Diethylaminotrimethylsilan), HeptaMDS (Heptamethyldisilazan), HMCTS (Hexamethylcyclotrisilazan), B[DMA]DS (Bis(dimethylamino)dimethylsilan) und B[DMA]MS (Bis(dimethylamino)methylsilan).

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Glasifizierungsverfahren durch Einleiten von Sauerstoff in die Ätz-Vorrichtung des RIE (Reaktive Ionenätzung), MERIE (Magnetisch verstärkte reaktive Ionenätzung) oder ECR (Elektronen-Zyklotron Reaktive Ionenätzung) oder ihn einer Vorrichtung, in die Sauerstoff mit konstanter Geschwindigkeit eingeleitet werden kann, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dicke der Glasifizierungsschicht im Bereich von

100Å ~ 3000Å liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei alles, die Silylierung, die Glasifizierung und die Ätzung der Glasifizierungsschicht und des Photoresists, unter Verwendung der gleichen Vorrichtung durchgeführt wird. 5

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Glasifizierungsschicht nur unter Verwendung von O₂ geätzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Ätzung der Glasifizierungsschicht unter den Bedingungen einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 10 NCCM ~ 100 NCCM und einer Energie von 0,3 kw bis 2,0 kw durchgeführt wird. 10

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Glasifizierungsschicht unter Verwendung von CF₄ und O₂ geätzt wird. 15

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Ätzen der Glasifizierungsschicht unter den Bedingungen einer CF₄-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 25 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 60 NCCM und einer Energie von 0,3kw ~ 2,0 kw durchgeführt wird. 20

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Glasifizierungsschicht unter Verwendung von C₂F₆ und O₂ geätzt wird. 25

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Ätzen der Glasifizierungsschicht unter den Bedingungen einer C₂F₆-Strömungsgeschwindigkeit von 5 NCCM ~ 30 NCCM plus einer O₂-Strömungsgeschwindigkeit von 20 NCCM ~ 60 NCCM und einer Energie von 0,3 ~ 2,0 kw durchgeführt wird. 30

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Beschichtung mit dem ersten Photoresist eine Belichtung folgt und dann die Glasifizierungsschicht mittels der Silylierung und Glasifizierung gebildet wird. 35

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Belichtung unter Verwendung von mindestens einer Lichtquelle durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der g-Linie, der h-Linie, der i-Linie, einem KrF-Excimer-Laser, einem ArF-Excimer-Laser und einem tiefen Breitband-UV-Licht. 40

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Beschichtung des ersten Photoresists eine Wärmebehandlung folgt und dann die Glasifizierungsschicht mittels Silylierung und Glasifizierung gebildet wird. 45

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 100°C ~ 200°C 30 ~ 120 Sekunden lang durchgeführt wird. 50

17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Dicke der Glasifizierungsschicht 100Å ~ 300Å beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Musterbildung der zweiten Photoresistschicht ein Ätzen der Glasifizierungsschicht durch Gesamtoberflächen-Rückätzung und dann ein Ätzen der ersten Photoresistschicht folgt. 55

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Ätzen der Glasifizierungsschicht und der ersten Photoresistschicht insitu in einer Ätzvorrichtung des RIE, MERIE oder ECR durchgeführt wird. 60

FIG. 1A
(STAND DER TECHNIK)

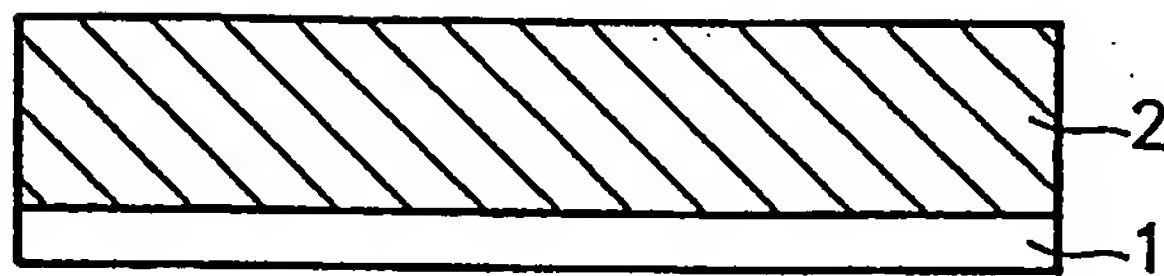


FIG. 1B
(STAND DER TECHNIK)

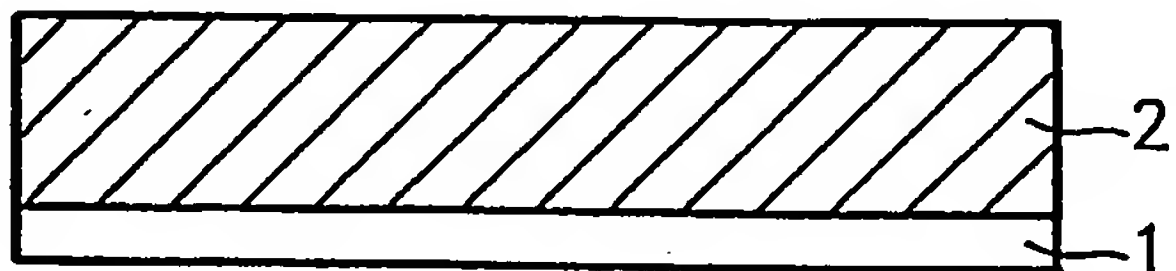


FIG. 1C
(STAND DER TECHNIK)

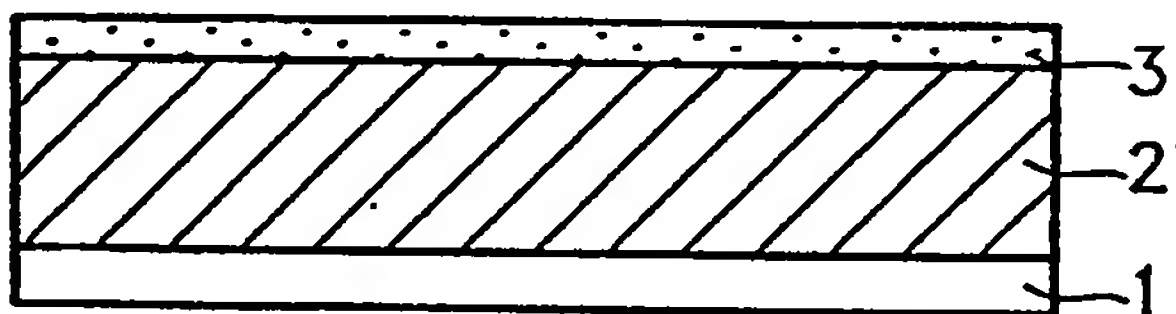


FIG. 1D
(STAND DER TECHNIK)

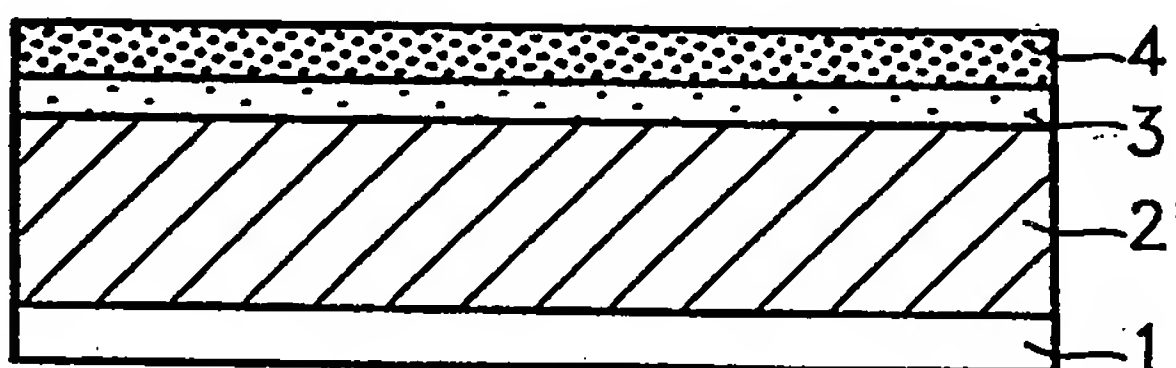


FIG. 1E
(STAND DER TECHNIK)

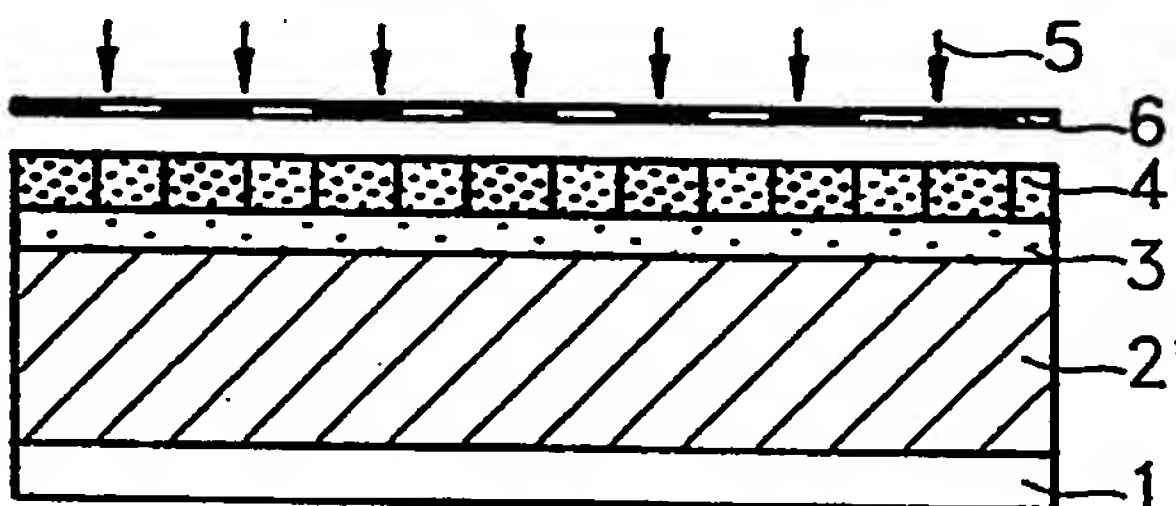


FIG. 1F
(STAND DER TECHNIK)

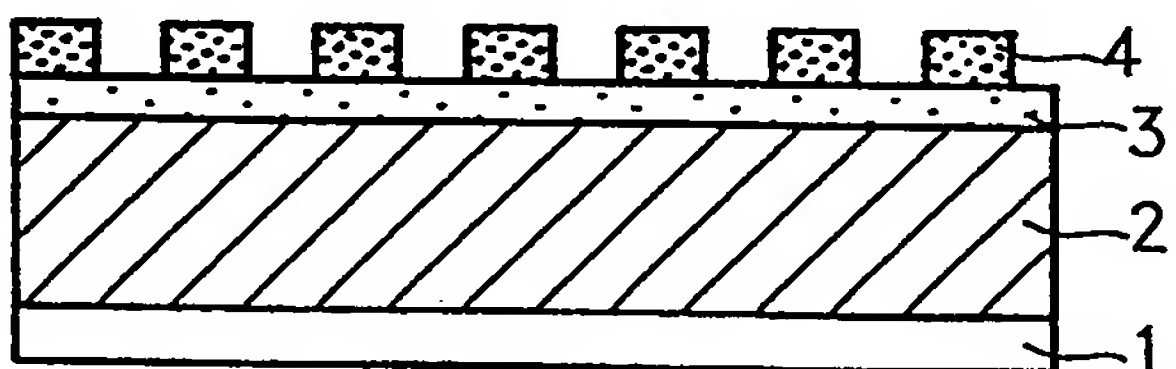


FIG. 1G
(STAND DER TECHNIK)

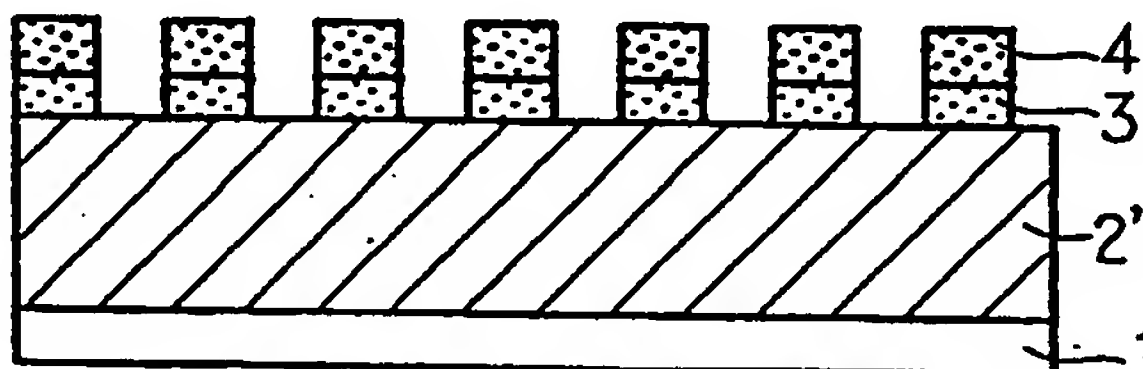


FIG. 1H
(STAND DER TECHNIK)

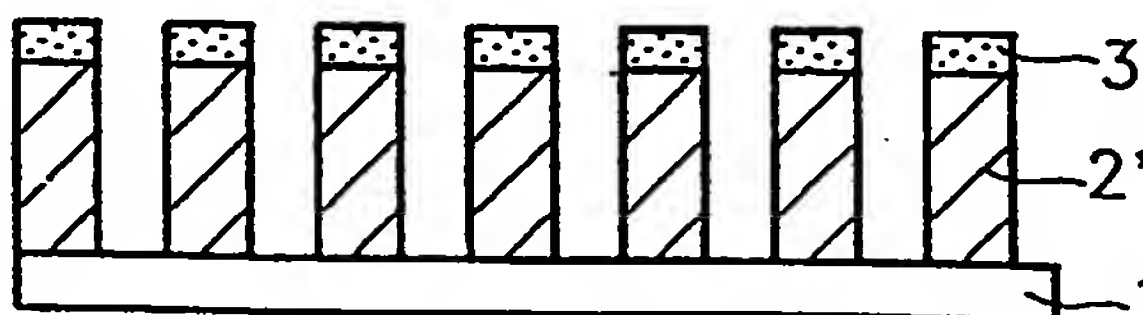


FIG. 2A (STAND DER TECHNIK)

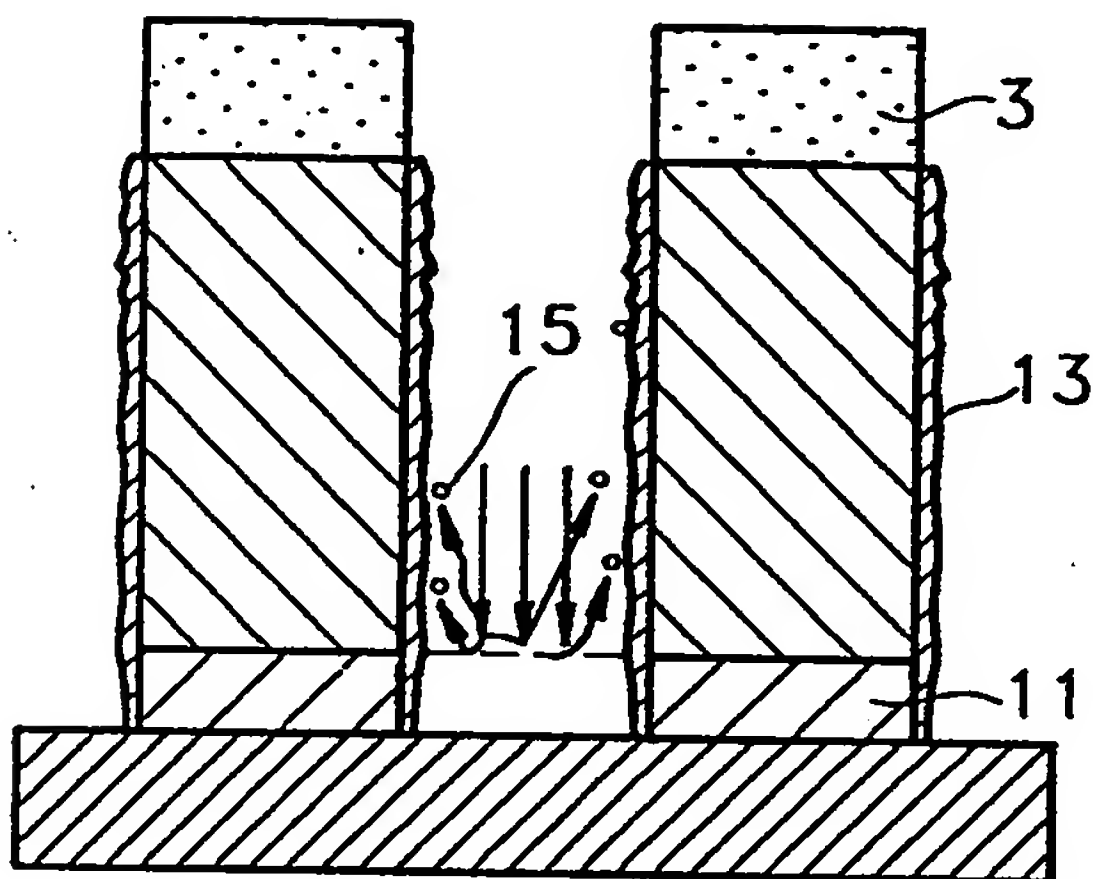


FIG. 2B (STAND DER TECHNIK)

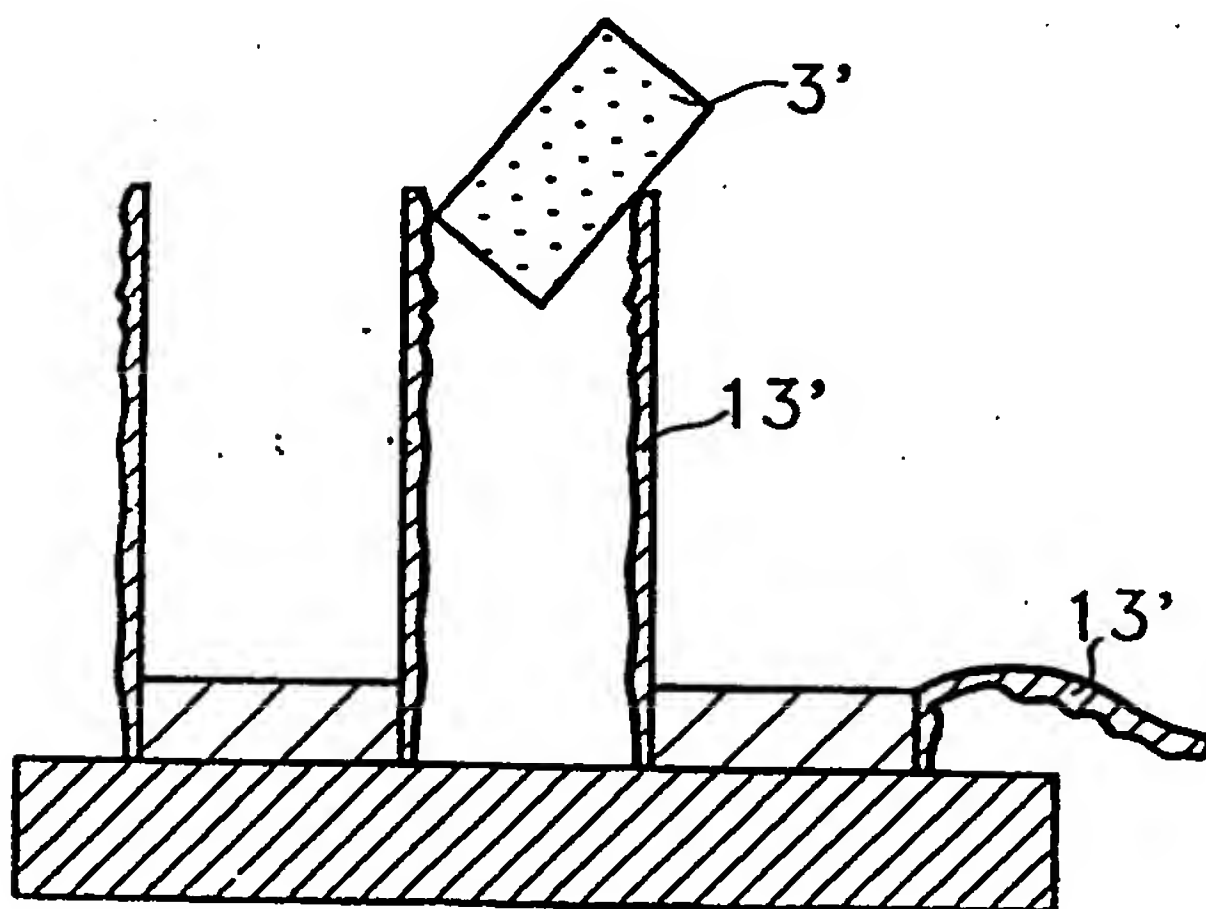
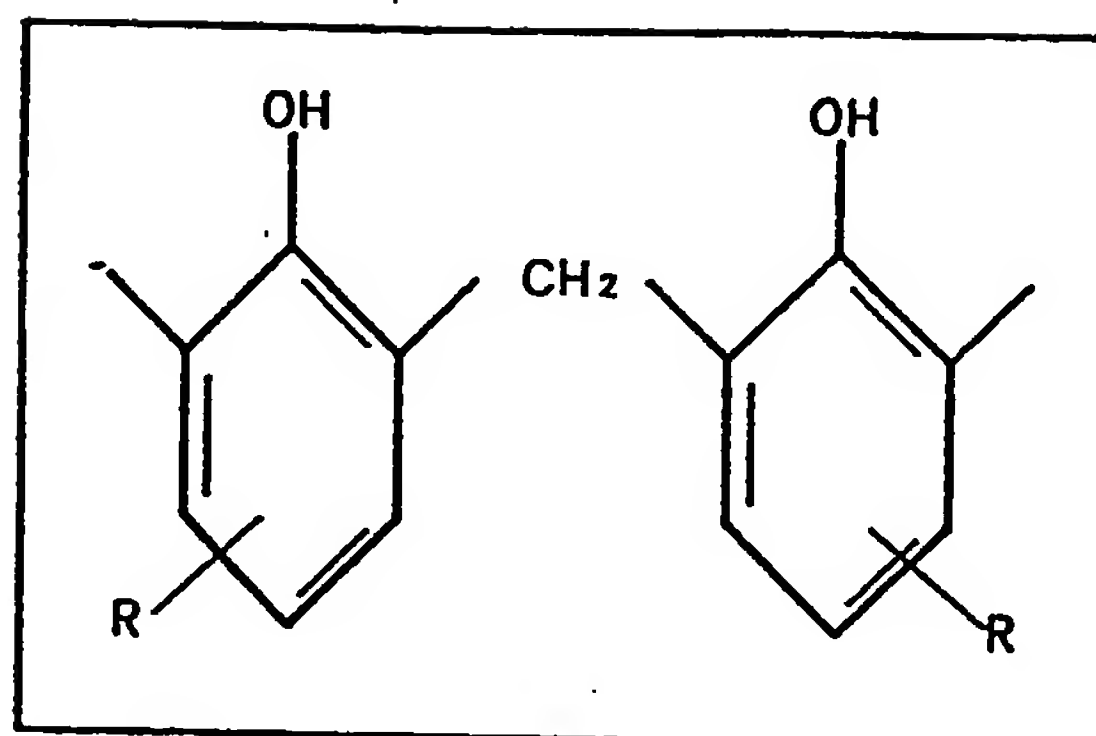
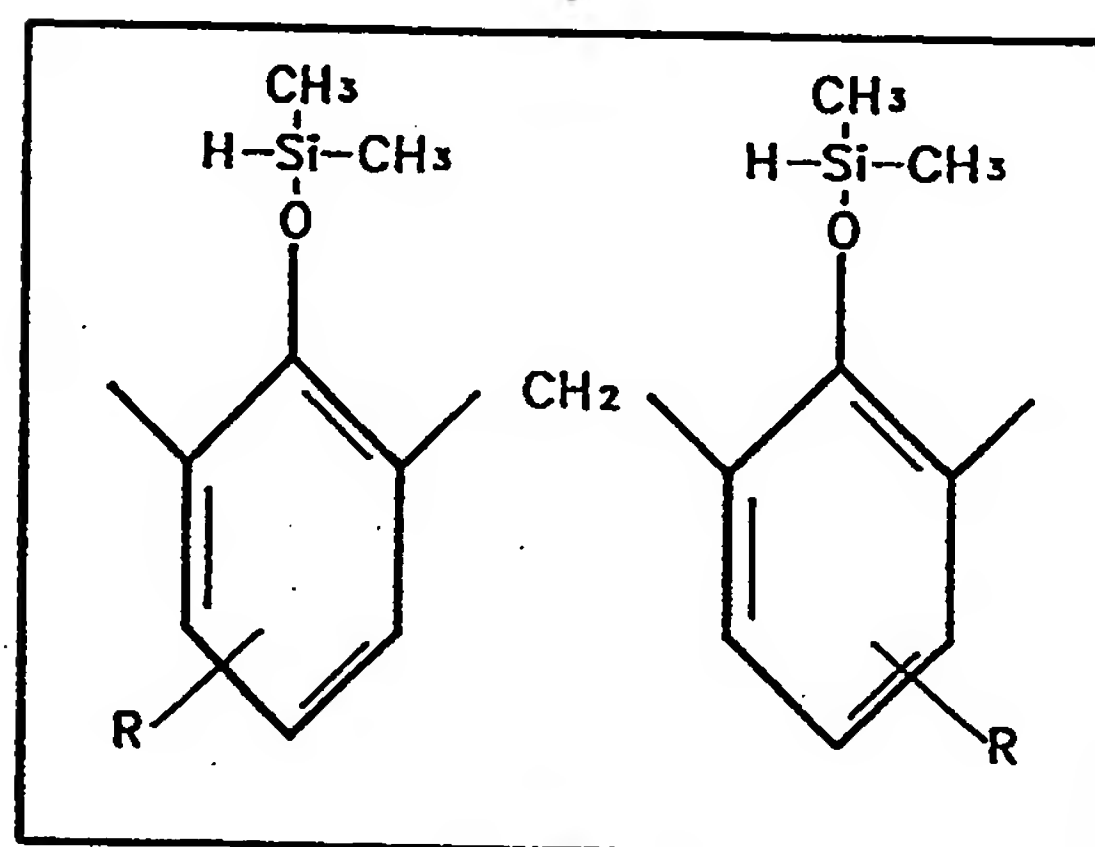


FIG. 3A



↓
TMDS

FIG. 3B



↓
 O_2

FIG. 3C

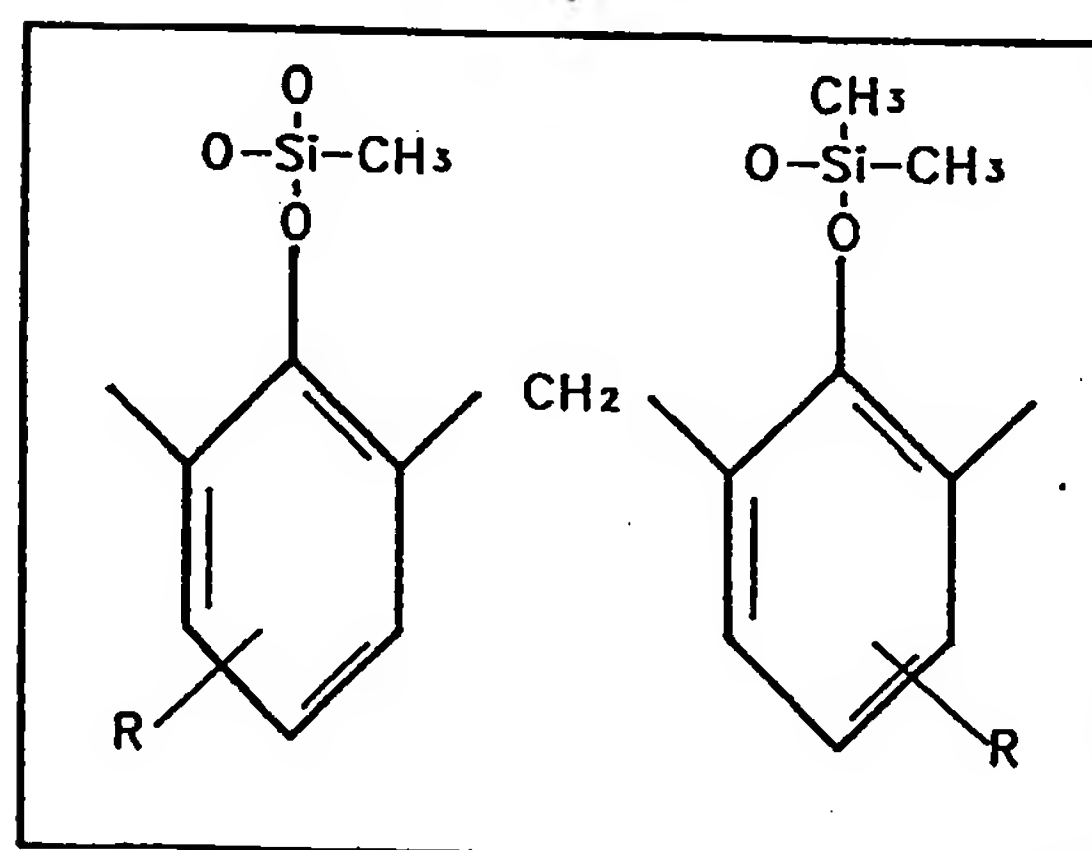


FIG. 4A

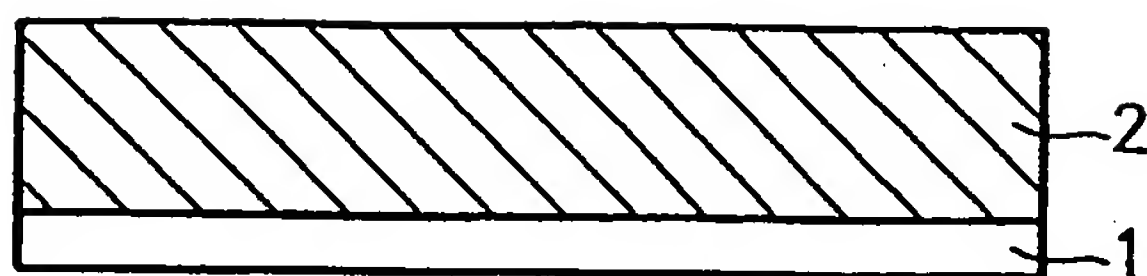


FIG. 4B

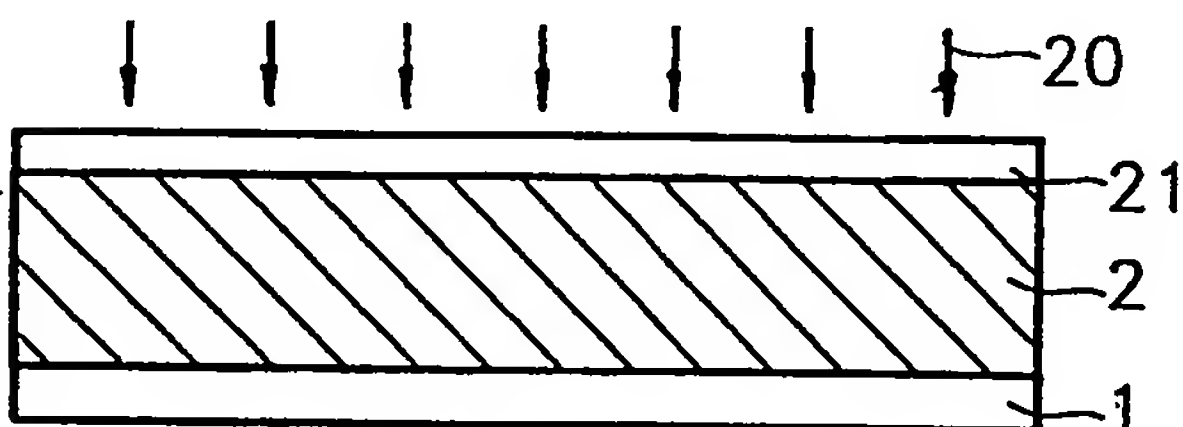


FIG. 4C

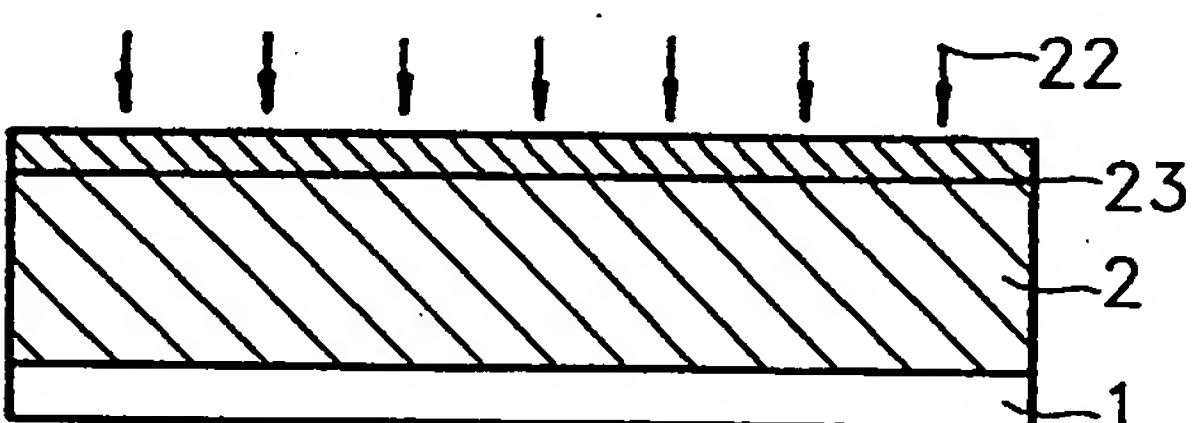


FIG. 4D

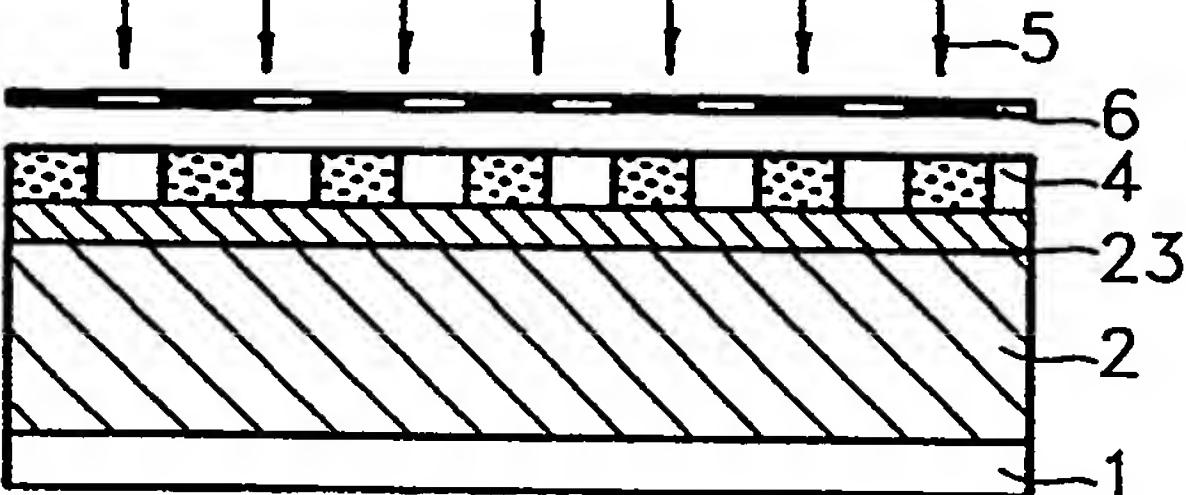


FIG. 4E

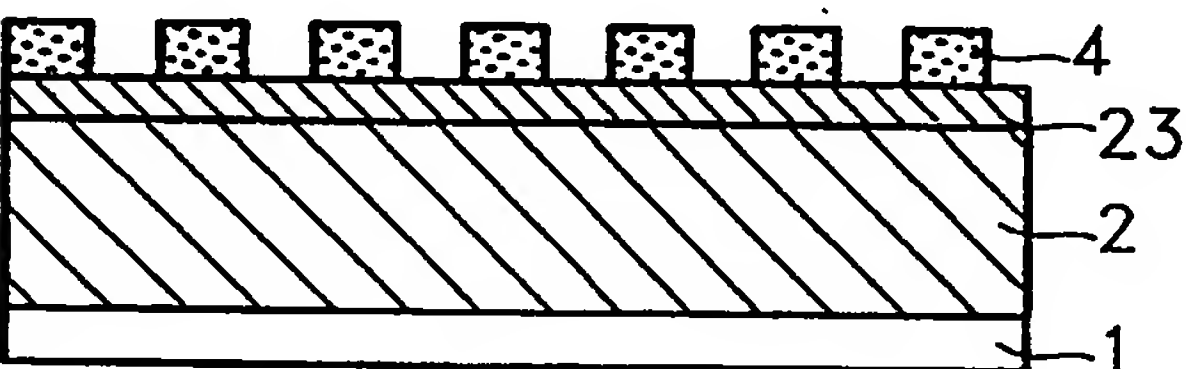


FIG. 4F

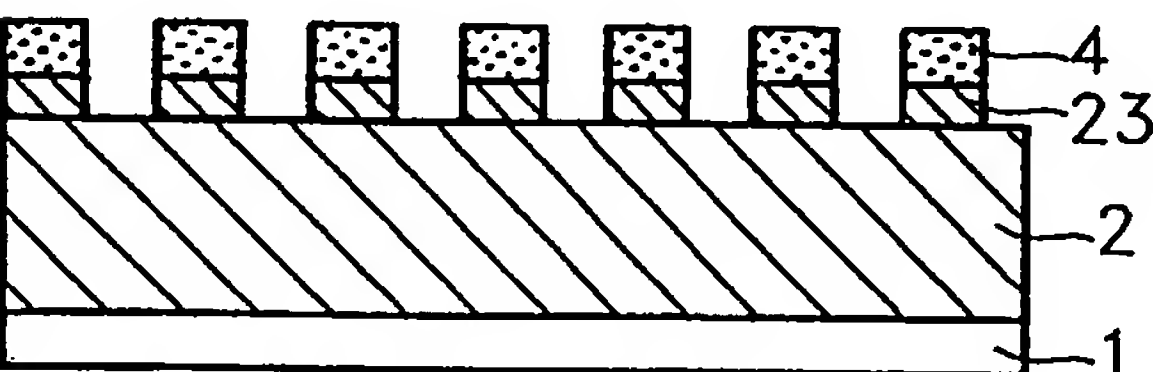


FIG. 4G

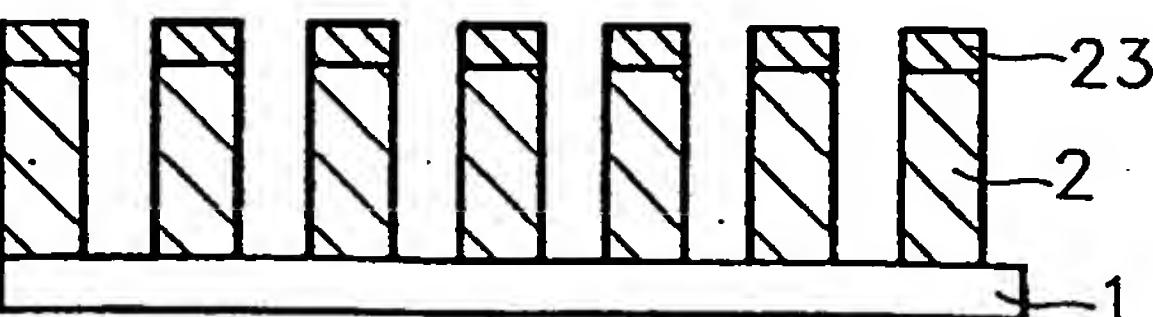


FIG. 5A

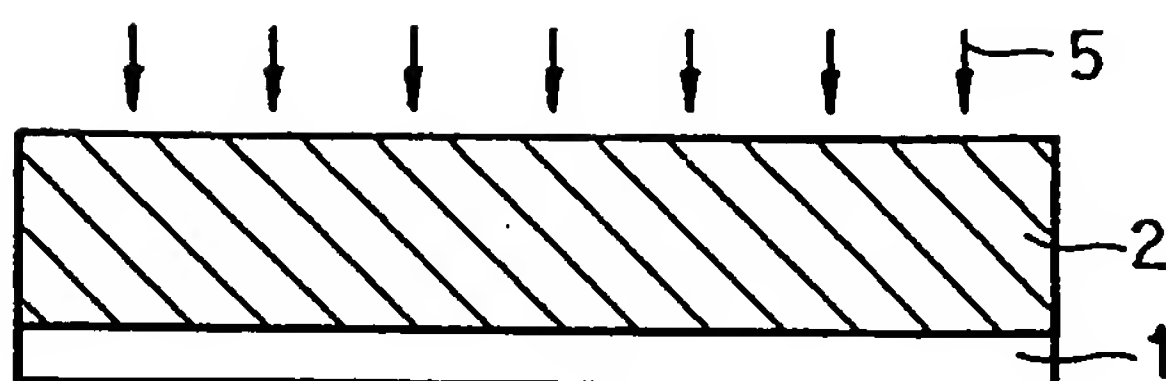


FIG. 5B

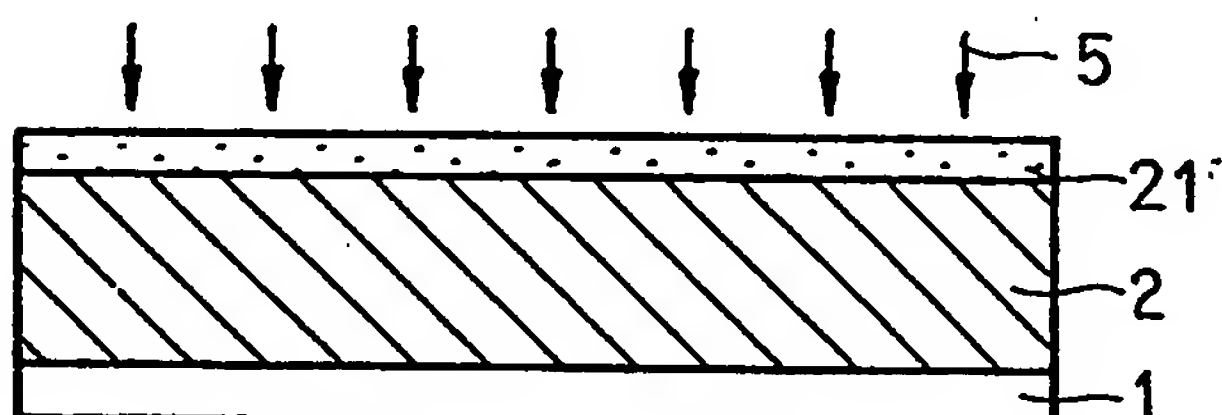


FIG. 5C

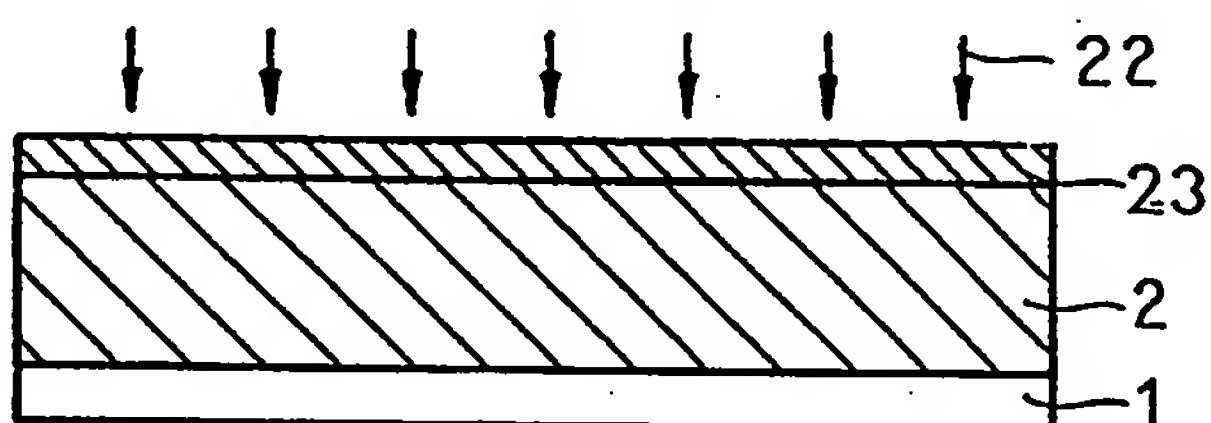


FIG. 6A

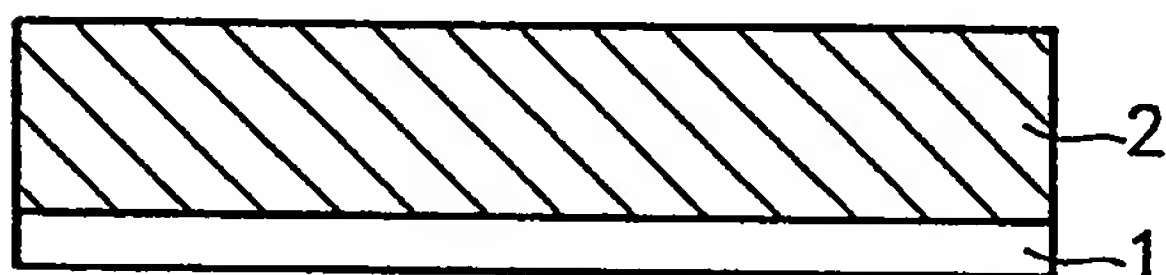


FIG. 6B

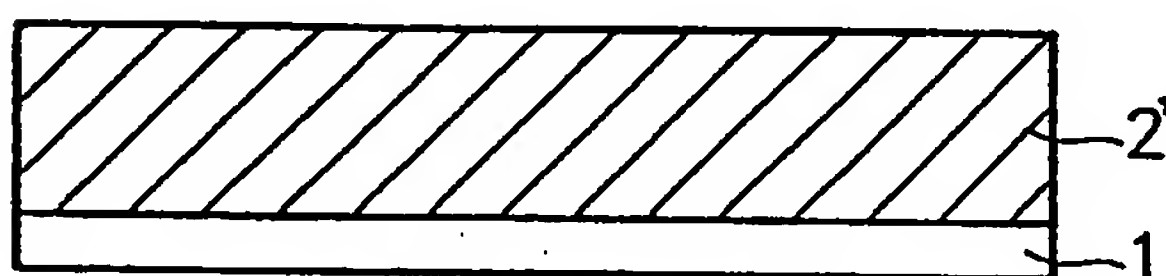


FIG. 6C

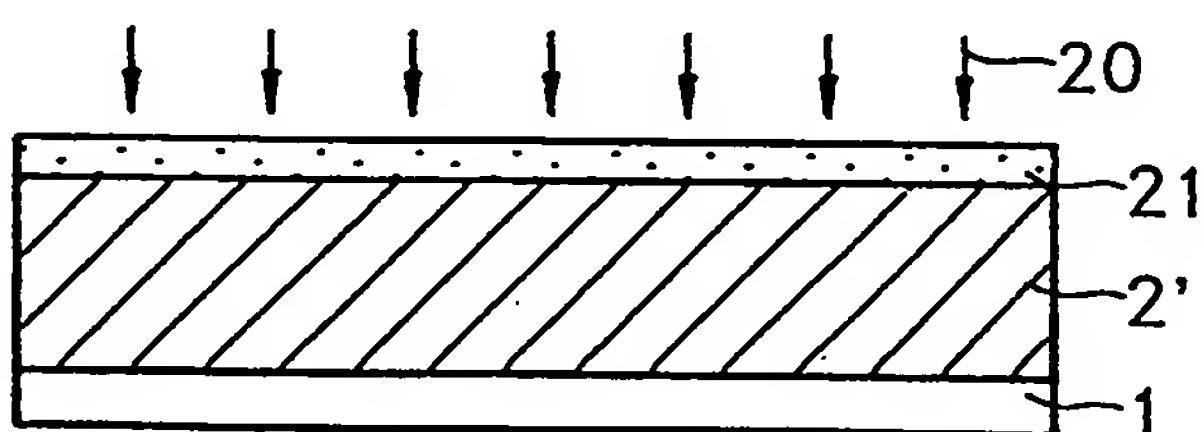


FIG. 6D

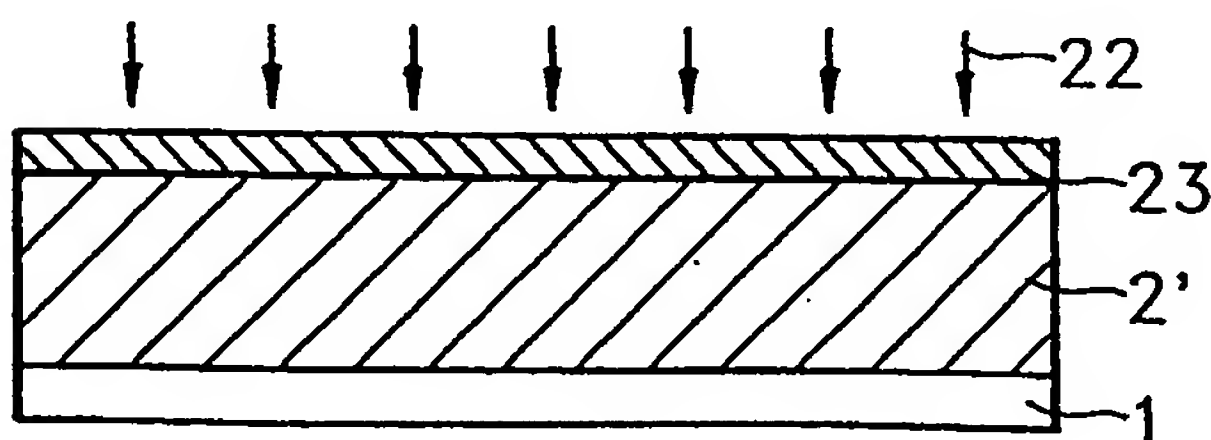


FIG. 7A

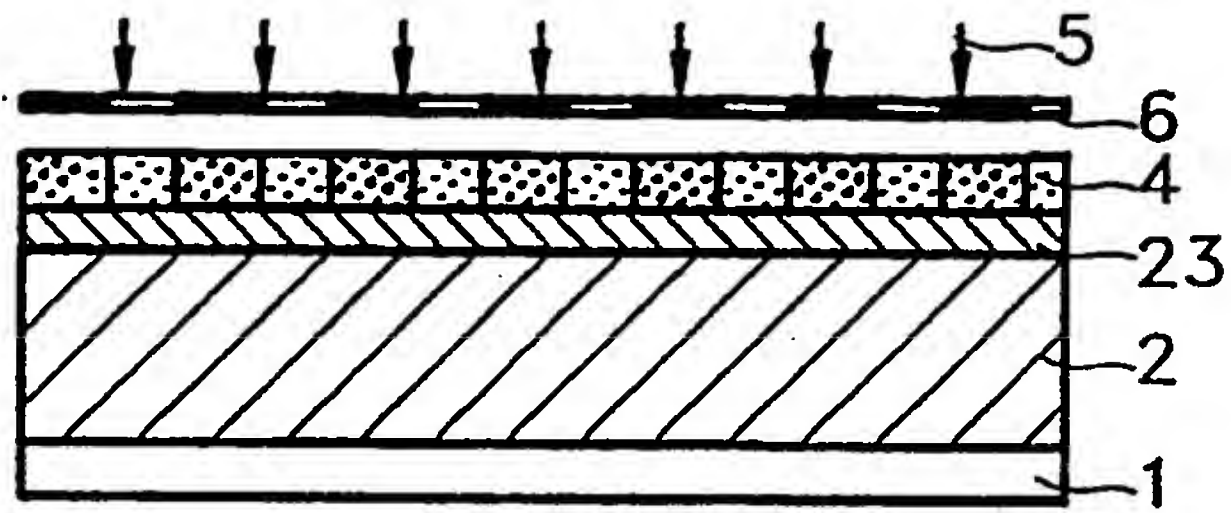


FIG. 7B

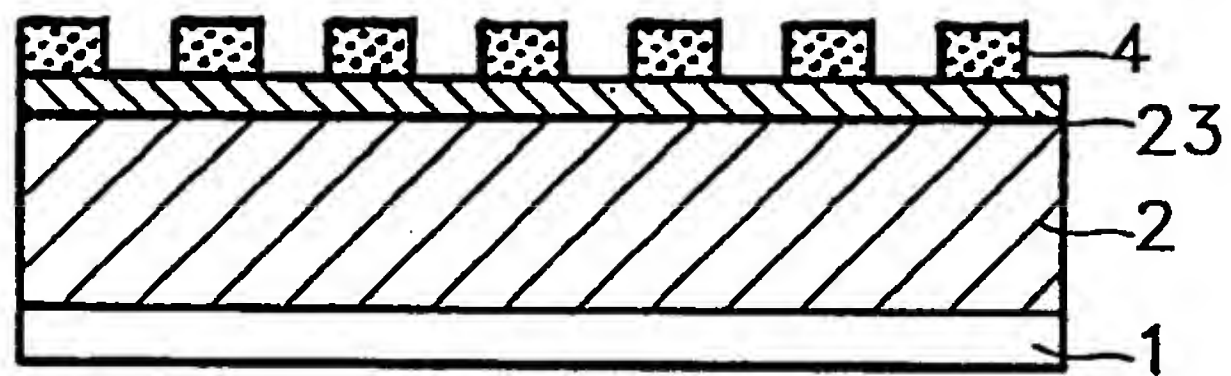


FIG. 7C

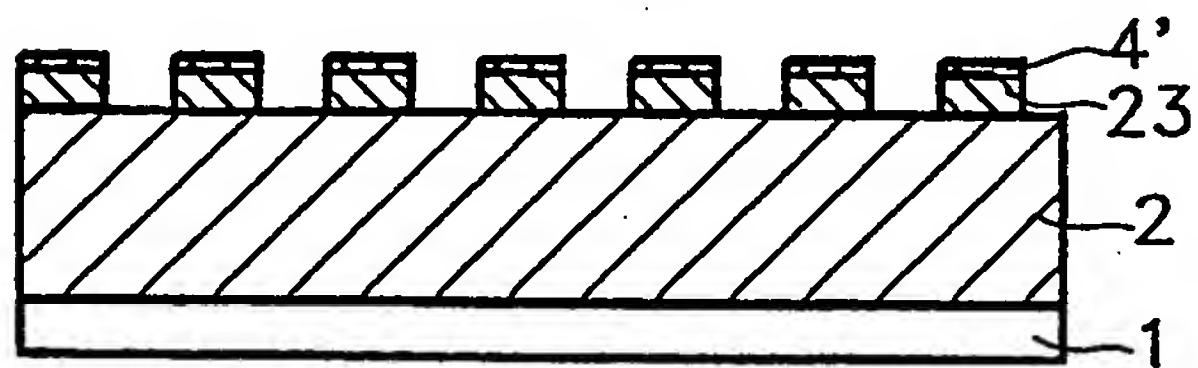


FIG. 7D

